

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/069783 A1(51) 国際特許分類⁷: C07C 67/03, 69/546 番 4 1 号MRCユニテック株式会社東京事務所内
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001036

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 3 日 (03.02.2004)

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号第 1 6 興
和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-030671 2003 年 2 月 7 日 (07.02.2003) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土居 純一
(DOI, Junichi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸
町 2 0 番 1 号三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
Hiroshima (JP). 佐藤 義彦 (SATO, Yoshihiko) [JP/JP];
〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号三菱レイ
ヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 谷口 芳
行 (TANIGUCHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒7390693 広島
県大竹市御幸町 2 0 番 1 号三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内 Hiroshima (JP). 徳田 正徳 (TOKUDA,
Masanori) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING METHACRYLIC ESTER

(54) 発明の名称: メタクリル酸エステルの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a methacrylic ester which comprises subjecting methyl methacrylate and an alcohol or phenol to transesterification in a reactor equipped with a distillation column while removing from the system the by-product methanol as an azeotropic mixture with methyl methacrylate with refluxing, wherein after the temperatures in the uppermost section, intermediate section, and lowermost section in the distillation column reached 63 to 68°C, 68 to 90°C, and 90 to 100°C, respectively, in terms of temperature at ordinary pressure, the removal of the azeotropic mixture of methanol and methyl methacrylate from the system is initiated and the refluxing ratio is regulated so as to maintain such temperatures in the distillation column throughout the period in which the conversion of the alcohol or phenol is in the range of 0 to 95%. Thus, a methacrylic ester is produced with satisfactory productivity.

(57) 要約: 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、メタクリル酸エステルを製造する方法において、蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃、中間段の温度が68～90℃、最下段の温度が90～100℃に到達した後に、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物の系外への除去を開始し、アルコールまたはフェノール類の転化率が0～95%の範囲において、前記蒸留塔内の温度を維持するように還流比を制御することにより、生産性よくメタクリル酸エステルを製造する。

明細書

メタクリル酸エステルの製造方法

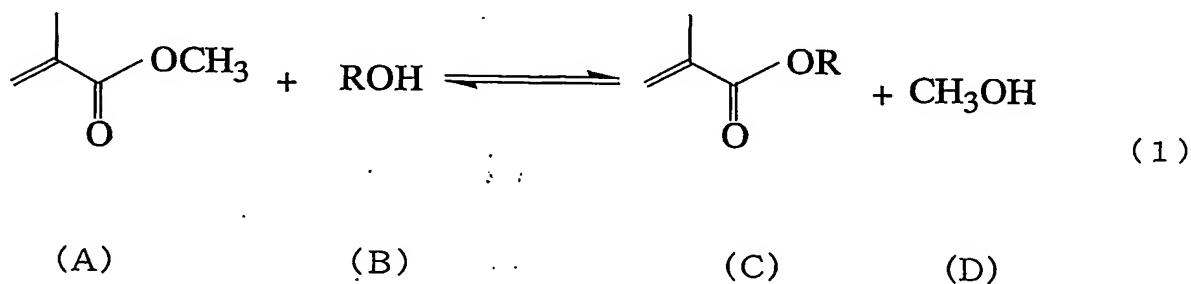
技術分野

本発明は、メタクリル酸エステル（フェノールエステルも含む）の製造方法に関する。

背景技術

従来、メタクリル酸エステルは、工業的には、酸触媒の存在下でメタクリル酸とアルコールまたはフェノール類とからエステル化反応により、あるいは、エステル交換触媒の存在下でメタクリル酸エステルとアルコールまたはフェノール類とからエステル交換反応により製造されている。近年は、原料、生成物ともにエステルとアルコールまたはフェノール類であり、蒸留精製によって生成物を分離することが比較的容易で、廃水が発生しない等の点から、エステル交換反応によりメタクリル酸エステルを製造する方法が多く用いられている。

エステル交換反応としては、下記一般式（１）に示すようなメタクリル酸メチルを使用する反応が多用されている。



（式（１）中、Rは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、または、アラルキル基を示す。）

しかしながら、上記一般式（１）に示すエステル交換反応は平衡反応であり、

ある一定の転化率以上には反応が進行しない。転化率が低ければ、反応後に、原料メタクリル酸メチル（A）、原料アルコール（B）、目的生成物であるメタクリル酸エステル（C）、副生メタノール（D）のすべての成分を分離しなければならず、操作が煩雑になる。

そのため、平衡を生成物側に移動させ、転化率をさらに上げるために、副生するメタノール（D）を共沸溶剤とともに系外に除去することが行われている。例えば、原料メタクリル酸メチル（A）が副生メタノール（D）と共沸混合物を作るため、原料メタクリル酸メチル（A）の仕込みモル数を原料アルコール（B）の仕込みモル数よりも過剰とし、副生メタノール（D）をメタクリル酸メチル（A）との共沸混合物として系外に除去することが行われている。

しかしながら、反応速度、すなわち、副生するメタノール（D）の生成速度が十分には速くない場合、副生メタノール（D）を除去するためには大過剰のメタクリル酸メチル（A）が必要となり、生産性が悪くなる傾向がある。

そのため、副生メタノール（D）の濃度を高めた共沸混合物を形成し、これを系外に除去するために、蒸留塔を使用し、還流比を制御しながら一部を留出させ、残りを還流させる方法が採られている。この方法において、より生産性よくメタクリル酸エステルを製造することが望まれている。

例えば、特開昭55-87747号公報、特開昭63-115850号公報、特開平3-118352号公報には、蒸留塔を備えた反応器を用いてメタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行って目的のメタクリル酸エステルを製造する方法において、蒸留塔の塔頂温度だけを管理してメタクリル酸メチルとメタノールとの共沸混合物を抜き出しながらエステル交換反応を行うことが記載されている。

発明の開示

本発明の目的は、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたは

フェノール類とのエステル交換反応を行い、メタクリル酸エステルを製造する方法において、還流比を制御することにより、生産性よくメタクリル酸エステルを製造する方法を提供することである。

本発明は、蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%の範囲における前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃であり、中間段の温度が68～90℃であり、最下段の温度が90～100℃であるように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

また、本発明は、蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃、中間段の温度が68～90℃、最下段の温度が90～100℃に到達した後に、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物の系外への除去を開始し、

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%の範囲において、前記蒸留塔内の温度を維持するように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

さらに、本発明は、アルコールまたはフェノール類の転化率が97%を超えた後、前記蒸留塔内の温度を、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が

95℃以上、中間段の温度および最下段の温度が99℃以上となるように還流比を制御し、副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として完全に系外に除去して反応を終了させる上記のメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

ここで「還流比」とは、反応装置の反応器内から気化した蒸気が蒸留塔を經由してコンデンサーで凝縮した後、凝縮液の一部を留出させ、残りを還流させるが、その凝縮液の留出量に対する還流量の比のことを言う。

また、常圧（大気圧）以外の圧力で蒸留塔を運転した場合に蒸留塔内の温度を常圧における温度に換算する方法は、以下の通りである。

まず、当該圧力（蒸留塔の運転圧力）において、実際の蒸留塔内の温度が沸点となるメタノールとメタクリル酸メチルとの混合液の液組成を当該圧力における沸点－組成図から求める。次に、当該液組成のメタノールとメタクリル酸メチルとの混合液の常圧における沸点を常圧における沸点－組成図から求め、これを「常圧における温度」とする。

本発明においては、蒸留塔内の温度が上記範囲内になるように還流比を制御することによって、目的生成物であるメタクリル酸エステルを生産性よく製造することを可能にしている。

還流比を上げすぎると、副生するメタノールを系外に除去する効率が悪くなり、蒸留塔全体のメタノール濃度が必要以上に上昇してしまい、場合によっては反応器内のメタノール濃度の上昇をも招く。その結果、平衡反応を生成物側に進めることが困難になる。一方、還流比を下げすぎると、系外に除去する共沸混合物中のメタノール濃度が低下し、必要以上のメタクリル酸メチルが系外に除去される。その結果、メタクリル酸メチルの仕込み量が少なすぎる場合は、所望の転化率が得られるまでにメタクリル酸メチルがすべて留出してしまい、それ以上反応が進まなくなる。副生するメタノールの生成速度は原料のモル比、使用する触媒など、種々の要因によって異なるが、本発明によれば、副生するメタノールを効率よく、しかも、メタクリル酸メチルとの共沸混合物中のメタノール濃度を十分に高めた

状態で系外に除去することができる。

発明を実施するための最良の形態

原料アルコールまたはフェノール類は、目的とするメタクリル酸エステルに応じて適宜決めればよい。原料アルコールまたはフェノール類としては、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*t*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、グリセロールなどの脂肪族飽和アルコール；アリルアルコール、1, 1-ジメチルアリルアルコール、プレノール、イソプレノールなどの脂肪族不飽和アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ノルボルナン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2-メタノール、1-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノールなどの脂肪族環状アルコール；グリシドール、イソプロピリデングリセロール、グリセリンカーボネートなどの官能基含有アルコール；フェノール、2-フェニルフェノールなどのフェノール類；ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、2-フェニルエチルアルコールなどのアリール基含有アルコール等が挙げられる。

原料メタクリル酸メチルと原料アルコールまたはフェノール類との仕込み混合比率は、用いる原料や触媒などに応じて適宜決めればよい。メタクリル酸メチルの使用量は、通常、アルコールまたはフェノール類1モルに対して1.2モル以上が好ましく、また、アルコールまたはフェノール類1モルに対して20モル以

下が好ましい。なお、原料が多価アルコールの場合、メタクリル酸メチルの使用量は、上記の値に多価アルコールの価数を乗じた量とすることが好ましい。

本発明においては、通常、触媒の存在下、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とを反応させる。

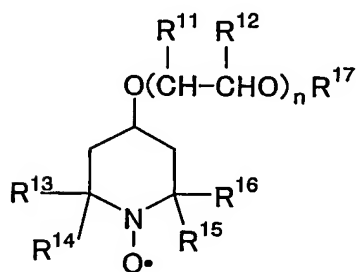
本発明において用いる触媒は特に限定されず、エステル交換反応活性を有する触媒であればいずれも用いることができる。触媒としては、例えば、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラステアрилチタネートなどのチタン化合物；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジメチルスズジメトキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジメタクリレート、テトラブチル-ジアセトキシジスタノキサン、テトラブチル-ジメタクリロイルオキシジスタノキサン、テトラブチル-ジアクリロイルオキシジスタノキサン、テトラオクチル-ジメタクリロイルオキシジスタノキサン、テトラオクチル-ジアクリロイルオキシジスタノキサンなどのスズ化合物；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩；塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化リチウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物；アルミニウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシドなどの金属アルコキシド等が挙げられる。触媒は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

触媒の使用量は、用いる原料や触媒などに応じて適宜決めればよいが、通常、アルコールまたはフェノール類1モルに対して0.0001モル以上が好ましく、また、アルコールまたはフェノール類1モルに対して0.2モル以下が好ましい。

本発明では、メタクリル酸エステルの重合を防止する目的で、反応器内に重合防止剤を添加してエステル交換反応を行うことが好ましい。また、蒸留塔内にもメタクリル酸メチルが存在するので、反応器内と同様、重合防止の目的で、蒸留

塔内全体に重合防止剤を供給することが好ましい。具体的には、重合防止剤をメタクリル酸メチルに溶解させ、その溶液を蒸留塔最上段より供給すればよい。

本発明において用いる重合防止剤は特に限定されず、メタクリル酸エステルに対して重合防止効果を有するものであればいずれも用いることができる。重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール等のフェノール系化合物；フェノチアジン、N-フェニル-N'-イソプロピルパラフェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチルパラフェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)パラフェニレンジアミン等のアミン系化合物；4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、あるいは、下記一般式(2)で示されるN-オキシル系化合物などのN-オキシル化合物等が挙げられる。重合防止剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。



(2)

(式(2)中、 R^{11} 、 R^{12} はともに水素原子を表すか、または、 R^{11} 、 R^{12} の一方が水素原子を表し、他方がメチル基を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。 R^{17} は水素原子または(メタ)アクリロイル基を表す。 n は1～18の整数である。)

また、本発明では、メタクリル酸エステルの重合を防止する目的で、反応液中へのエアープブリング等によって、反応器内および蒸留塔内に酸素含有ガスを供

給してもよい。

本発明においては、蒸留塔を備えた反応装置の反応器内に、メタクリル酸メチル、アルコールまたはフェノール類、触媒および重合防止剤を仕込み、反応温度にまで加熱し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として系外に除去しながらエステル交換反応を行う。このとき、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物（メタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物）の系外への除去は、反応器内から気化した蒸気が蒸留塔を經由してコンデンサーで凝縮した後、凝縮液の一部を留出させることにより行う。

本発明において用いる蒸留塔としては特に限定されず、例えば、ヘリパック、マクマホン、カスケードミニリング等の充填物を充填した充填塔、オルダーショウ、リフトトレイなどのトレイタイプの塔が挙げられる。

蒸留塔の理論段数は、分離能力の点から、５段以上が好ましく、１０段以上がより好ましい。また、蒸留塔の理論段数は、差圧を低く抑える点から、５０段以下が好ましく、３０段以下がより好ましい。

エステル交換反応は、常圧、減圧または微加圧下で行う。具体的には、６６００～２０２０００Paが好ましい。

反応温度（反応器内の温度）は適宜決めればよいが、常圧で反応を行う場合は通常１００～１５０℃が好ましい。

本発明においては、反応で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとともに共沸除去するため、前述の通り、メタクリル酸メチルはアルコールまたはフェノール類に対して過剰量仕込む。反応器内に原料を仕込んだ後、反応温度にまで加熱して還流状態にするが、メタクリル酸メチルを過剰に仕込んでいるため、反応初期は、蒸留塔内は主にメタクリル酸メチルが分布している。エステル交換反応が進行し、メタクリル酸エステルとともに、メタノールが生成すると、副生メタノールはメタクリル酸メチルとともに共沸し、蒸留塔に上がっていく。常圧におけるメタノール／メタクリル酸メチルの共沸温度は６４℃、共沸組成はメタノール：メタクリル酸メチル＝９１：９（質量比）である。蒸留塔最上段の組成をメ

タノール／メタクリル酸メチル共沸組成にし、これを系外に除去すれば、メタクリル酸メチルの留出量を低く抑えることができる。また、蒸留塔最上段のみの温度管理では共沸組成から外れることが懸念される。そのため、より安定に運転する点から、蒸留塔中間段および最下段の温度も調節することが好ましい。

本発明では、アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%、好ましくは5～95%、特に好ましくは4～97%の範囲における蒸留塔最上段（充填塔の場合は理論段）の温度は、常圧における温度に換算した場合、63～68℃の範囲にする。蒸留塔最上段の温度は、常圧における温度に換算した場合、63～65℃が好ましい。この温度は、常圧におけるメタノールとメタクリル酸メチルの共沸温度に近い温度である。蒸留塔最上段の温度を上記範囲にすることにより、メタノール濃度の高い共沸混合物が系外に抜き出されることになるので、メタクリル酸メチルの留出量を低く抑えることができる。その結果、原料メタクリル酸メチルの仕込み量（原料アルコールまたはフェノール類に対する混合比率）を下げるができるため、生産性を向上させることができる。

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%、好ましくは5～95%、特に好ましくは4～97%の範囲における蒸留塔中間段の温度は、常圧における温度に換算した場合、68～90℃の範囲にする。蒸留塔中間段の温度は、常圧における温度に換算した場合、70℃以上が好ましく、また、80℃以下が好ましい。蒸留塔中間段の温度が低すぎると、蒸留塔最下段までメタノールが到達し、反応器内にメタノールが戻ってしまい、反応器内のメタノール濃度が上昇してエステル交換反応の進行が抑制されることがある。また、蒸留塔中間段の温度が高すぎると、蒸留塔最上段が共沸組成から外れやすくなり、メタクリル酸メチルの留出量が増大する懸念がある。

なお、蒸留塔中間段とは、最上段（充填塔の場合は理論段）から数えて全段数の半数（小数点以下切上げ）の位置にある棚段（充填塔の場合は理論段）を言う。

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%、好ましくは5～95%、特に好ましくは4～97%の範囲における蒸留塔最下段（充填塔の場合は理

論段)の温度は、常圧における温度に換算した場合、90～100℃の範囲にする。蒸留塔最下段の温度は、常圧における温度に換算した場合、99～100℃が好ましい。蒸留塔最下段の温度を上記範囲にすることにより、含まれるメタノール量が少なくなり、反応器内にメタノールが戻るのを防止することができる。

還流比を制御して蒸留塔内の温度を上記の範囲に維持しつつ、メタノール／メタクリル酸メチルの共沸混合物を系外に除去しながらエステル交換反応を行うことにより、特にアルコールまたはフェノール類の転化率4～97%の範囲においては、メタクリル酸メチルのロスを最小限に抑え、効率的に、安定に運転することが可能である。

また、本発明においては、メタクリル酸メチルのロスを抑える点から、上記の温度範囲に到達するまでは全還流状態とし、到達後にメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の系外への除去を開始することが好ましい。

一方、原料アルコールや触媒の種類、量などによって異なるが、アルコールまたはフェノール類の転化率が97%を超えると、メタノールの生成速度が遅くなり、反応器内からメタノールが蒸留塔に上がっていかなくなる。そのため、蒸留塔最下段より温度が上昇し始める。

本発明においては、アルコールまたはフェノール類の転化率が97%を超えた後、反応を終了させるにあたっては、蒸留塔内の温度を、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が95℃以上、中間段の温度および最下段の温度が99℃以上となるように還流比を制御しながら、副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として完全に系外に除去することが好ましい。蒸留塔内に存在するメタノールを完全に系外に除去する方法としては、例えば、還流比を徐々に下げていって留出させる割合を増やしていく方法、あるいは、還流比を0、すなわち全留出させることによって蒸留塔上段からコンデンサー、還流ラインを循環している凝縮液をすべて系外に除去する方法が挙げられる。

上記のような方法で系内、例えば蒸留塔内や還流ライン内に残存しているメタノールを完全に除去することにより、反応終了後に残存メタノールが蒸留塔から

反応器内に戻り、それによって平衡反応が原料側に戻って転化率が下がるのを防止することができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例において、分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

収率および転化率は次のようにして算出した。

$$\text{収率 (\%)} = A / B \times 100$$

$$\text{転化率 (\%)} = (B - C) / B \times 100$$

ここで、Aは得られた目的生成物のモル数、Bはアルコールまたはフェノール類の仕込みモル数、Cは未反応のアルコールまたはフェノール類のモル数を表す。

また、メタノール/メタクリル酸メチル共沸混合物の組成および反応液の組成は、次のようにして算出した。

$$\text{対象化合物の含量 (\%)} = D / E \times 100$$

ここで、Dは対象化合物の質量、Eは全化合物の合計質量を示す。

<実施例1>

反応装置として、20段オルダーショウ蒸留塔を備えた3Lの4つ口フラスコ（反応器）を使用した。この装置は、加熱によって蒸留塔に上がった蒸気がコンデンサーで冷却されて還流ラインにより蒸留塔最上段に戻るようになっている。

まず、反応器にメタクリル酸メチル1051.3g（10.5mol）、ラウリルアルコール652.2g（3.5mol）、4-アセチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.04gを仕込み、加熱し、全還流下、1時間かけて系内の脱水を行った。その後、反応器を冷却し、テトラメチルチタネート（純度70%）0.86g（0.0035mol）を仕込んで再度加熱を開始した。蒸留塔の最上段からは4-アセチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシドをメタクリル酸メチルに溶解させて

1000 ppmの濃度とした溶液を連続的に2 ml/h rで供給し、反応液中には空気を20 ml/minで導入しながら、反応器内温度を111～129℃に維持して常圧にてエステル交換反応を行った。反応中、経時的に反応器内の反応液をサンプリングしてガスクロマトグラフィーで分析し、転化率を測定した。

反応開始当初は全還流とし、蒸留塔最上段の温度が64℃、中間段の温度が71℃、最下段の温度が100℃に到達した時点（このときの転化率は4%）からメタノール/メタクリル酸メチルの共沸混合物の系外への抜き出しを開始した。その後は、転化率が97%に達するまで、蒸留塔最上段の温度を64～65℃、中間段の温度を70～80℃、最下段の温度を99～100℃に維持するため還流比を5～50の範囲に制御して反応を行った。

反応開始から3時間後、転化率は97%となり、蒸留塔中間段の温度が88℃まで上昇した。その後、還流比を0.1まで徐々に下げていき、蒸留塔最上段および中間段の温度を99℃まで上昇させた。

次いで、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を0とし、蒸留塔最上段の温度が97℃以上を安定に維持するまで還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は4時間であった。なお、この間、蒸留塔最上段の温度は95℃以上、中間段の温度および最下段の温度は99℃以上に維持した。

抜き出したメタノール/メタクリル酸メチル共沸混合物の量は215.2 gであり、メタノールの含有量は52.2%（112.3 g）、メタクリル酸メチルの含有量は47.5%（102.2 g）であった。

得られた反応器内の反応液1485.8 gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル40.1%、ラウリルアルコール0.13%、ラウリルメタクリレート59.0%であり、収率は98.4%であった。

<実施例2>

反応装置は実施例1と同様のものを使用した。

まず、反応器に、メタクリル酸メチル750.9g (7.5mol)、ステア
リルアルコール676.3g (2.5mol)、4-アセチルアミノ-2, 2,
6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.042gを仕込み、加熱し、
全還流下、1時間かけて系内の脱水を行った。その後、反応器を冷却し、テトラ
メチルチタネート（純度70%）1.23g (0.005mol)を仕込んで再
度加熱を開始した。そして、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行った。

反応開始当初は全還流とし、蒸留塔最上段の温度が64.5℃、中間段の温度
が74℃、最下段の温度が98.8℃に到達した時点（このときの転化率は4%
）からメタノール／メタクリル酸メチルの共沸混合物の系外への抜き出しを開始
した。その後は、転化率が97%に達するまで、蒸留塔最上段の温度を64～6
5℃、中間段の温度を70～80℃、最下段の温度を99～100℃に維持する
ため還流比を5～50の範囲に制御して反応を行った。

反応開始から4時間後、転化率は98%となり、蒸留塔中間段の温度が93℃
まで上昇した。その後、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインよ
り再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去する
ために還流比を0とし、蒸留塔最上段の温度が98℃以上を安定に維持するまで
還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は4.5時間であ
った。なお、この間、蒸留塔最上段の温度は95℃以上、中間段の温度および最
下段の温度は99℃以上に維持した。

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は124.5gで
あり、メタノールの含有量は62.8% (78.2g)、メタクリル酸メチルの
含有量は37.2% (46.3g)であった。

得られた反応器内の反応液1297.7gをガスクロマトグラフィーで分析し
たところ、メタクリル酸メチル35.0%、ステアリルアルコール0%、ステア
リルメタクリレート64.8%であり、収率は99.3%であった。

<比較例1>

蒸留塔の最下段および中間段の温度を管理せず、蒸留塔最上段の温度のみを6

3～68℃に維持するように還流比を2～10の範囲で制御した以外は実施例1と同様にしてエステル交換反応を行った。その結果、蒸留塔中間段の温度が70～100℃となり、蒸留塔内のメタノール濃度が低下し、メタクリル酸メチルの濃度が相対的に上昇したため、塔頂のメタノール／メタクリル酸メチル組成が、本来の共沸組成（91：9）から外れ、塔頂温度が何度も68℃となって安定した運転ができなかった。

反応開始から4.5時間後、転化率は97%となり、蒸留塔中間段の温度で94℃であった。その後、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を0とし、蒸留塔最上段の温度が98℃以上を安定に維持するまで還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は5時間であった。

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は316.8gであり、メタノールの含有量は35.1%（111.2g）、メタクリル酸メチルの含有量は64.7%（205.0g）であった。比較例1は、実施例1と比べてメタクリル酸メチルのロスが多かった。

得られた反応器内の反応液1380.8gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル36.2%、ラウリルアルコール0.2%、ラウリルメタクリレート62.9%であり、収率は97.5%であった。

<比較例2>

還流比の制御範囲を10～100とした以外は比較例1と同様にしてエステル交換反応を行った。その結果、蒸留塔最上段の温度は63～65℃を維持したが、中間段の温度が63～68℃となり、メタノールの除去速度が低下した。

反応開始から6時間後、蒸留塔中間段の温度が93℃まで上昇した。その後、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を0とし、蒸留塔最上段の温度が98℃以上を安定に維持するまで還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は6.5時間であった。

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は212.4 gであり、メタノールの含有量は52.5% (111.5 g)、メタクリル酸メチルの含有量は46.5% (98.8 g)であった。

得られた反応器内の反応液1483.4 gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル40.4%、ラウリルアルコール0.13%、ラウリルメタクリレート59.1%であり、収率は98.5%であった。

比較例2では、メタクリル酸メチルのロス、ラウリルメタクリレートの収率は実施例1と同等であったが、実施例1と比べて反応時間が大幅に長くなり、生産性に劣っていた。

<実施例3>

反応時には還流比を5～50で制御し、転化率が97%に達した時点の還流比50を維持しながら、全留出させることなく反応を終了した以外は実施例1と同様にしてエステル交換反応を行った。その結果、蒸留塔最上段の温度は91℃以上には上がらず、そのまま反応器への加熱を停止して反応を終了させた。反応時間は4時間であった。

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は157.7 gであり、メタノールの含有量は67.0% (105.7 g)、メタクリル酸メチルの含有量は32.8% (51.7 g)であった。

得られた反応器内の反応液1529.6 gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル41.7%、ラウリルアルコール1.4%、ラウリルメタクリレート55.9%であり、収率は96%であった。ラウリルアルコールが仕込み量に対して3.2%残存する結果となった。

実施例3は、メタクリル酸メチルのロスは少なかったが、実施例1と比べて収率が若干低く、ラウリルアルコールが3.2%残存した。これは、メタノールを完全に系外に除去できなかったためと思われる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、蒸留塔の温度管理、還流比の制御によって、生産性よくメタクリル酸エステルを製造することができる。

請求の範囲

1. 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%の範囲における前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃であり、中間段の温度が68～90℃であり、最下段の温度が90～100℃であるように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

2. 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃、中間段の温度が68～90℃、最下段の温度が90～100℃に到達した後に、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物の系外への除去を開始し、

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%の範囲において、前記蒸留塔内の温度を維持するように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

3. アルコールまたはフェノール類の転化率が97%を超えた後、前記蒸留

塔内の温度を、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が95℃以上、中間段の温度および最下段の温度が99℃以上となるように還流比を制御し、副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として完全に系外に除去して反応を終了させる請求項1または2に記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C67/03, 69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C67/03, 69/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0968995 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.), 05 January, 2000 (05.01.00), Claims; examples & JP 2000-16966 A & US 6147252 A & KR 2000011362 A & DE 69902609 E & TW 481659 A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 February, 2004 (19.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C67/03, 69/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C67/03, 69/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 0968995 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 2000.01.05 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2000-16966 A & US 6147252 A & KR 2000011362 A & DE 69902609 E & TW 481659 A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.02.2004

国際調査報告の発送日

02 MARS 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

衛見 武志

4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443